

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 D 487/08

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 24 42 929 A1

⑩

Offenlegungsschrift **24 42 929**

⑪

Aktenzeichen: **P 24 42 929.6**

⑫

Anmeldetag: **7. 9. 74**

⑬

Offenlegungstag: **18. 3. 76**

⑭

⑯

Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲

—

⑳

Bezeichnung: **Katalysator für die Herstellung von Triäthylendiamin**

㉑

Anmelder: **BASF AG, 6700 Ludwigshafen**

㉒

Erfinder: **Bosche, Horst Günter, Dipl.-Chem. Dr., 6720 Speyer;
Baer, Karl, Dipl.-Chem. Dr., 6940 Weinheim;
Schneider, Kurt, Dipl.-Chem. Dr., 6702 Bad Dürkheim**

DT 24 42 929 A1

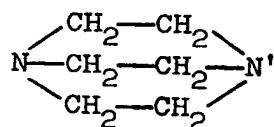
BASF Aktiengesellschaft

Unser Zeichen: O.Z. 30 800 Mu/Wil
 6700 Ludwigshafen, 5.9.1974

Katalysator für die Herstellung von Triäthylendiamin

Die Erfindung betrifft einen neuen Katalysator für die Herstellung von 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-Oktan (DABCO), auch als Triäthylendiamin bezeichnet, aus N,N'-Dihydroxyäthylpiperazin.

Triäthylendiamin



ist ein sehr wirksamer Katalysator für die Herstellung von Polyurethanen.

Verschiedene Synthesewege für DABCO sind bekannt; man kann z. B. von Alkylenpolyaminen (Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin) ausgehen, wie dies in der US-Patentschrift 2 937 176 und der französischen Patentschrift 1 218 214 beschrieben ist.

Nach anderen Vorschlägen geht man aus von Aminoalkoholen (US-Patentschrift 2 977 364), Gemischen aus den Vorgenannten (US-Patentschrift 2 977 363), Aminrückständen (US-Patentschriften 3 148 190 und 3 231 573).

Verfahren, die von diesen Stoffen ausgehen, liefern Triäthylendiamin nur in geringer Ausbeute. Bessere Ausbeuten liefern Verfahren, die von Verbindungen ausgehen, in denen bereits ein Piperazinring vorgebildet ist, wie z. B. von N-Hydroxyäthylpiperazin und N,N'-Dihydroxyäthylpiperazin (vgl. Journal Pharm. Soc. Japan 75, 1955, Seite 1370, deutsche Offenlegungsschrift 1 445 578, US-Patentschrift 3 166 558) sowie N-Aminoäthylpiperazin (US-Patentschrift 2 985 658).

Die vorgenannten Verfahren werden im allgemeinen als Gasphasenreaktionen mit einem Festbettkatalysator betrieben. Gelegentlich sind, wie z. B. in der deutschen Patentschrift 1 132 137, auch Umsetzungen in flüssiger Phase beschrieben; diese verlaufen jedoch außerordentlich langsam und es fällt viel Rückstand an.

Für die Herstellung von Triäthylendiamin in der Gasphase ist nach bisheriger Meinung nur eine begrenzte Klasse von Katalysatoren geeignet. Es handelt sich dabei im wesentlichen um künstliche oder natürliche Aluminiumsilikate, wie sie auch zur Katalyse von Crack-Reaktionen in der Petrochemie eingesetzt werden. Diese Katalysatoren gehören mineralogisch in die Gruppe der Montmorillonite, Kaolinite, Bentonite und Zeolithe. Es sind auch Verfahren auf der Grundlage von Metallphosphaten (US-Patentschriften 3 172 891 und 3 297 701 sowie deutsche Offenlegungsschrift 1 570 004 und französische Patentschrift 1 381 243) und Wolframoxidkatalysatoren (US-Patentschrift 3 056 788) beschrieben worden, jedoch sind Aluminiumsilikate die am häufigsten beschriebenen Katalysatoren; sie sind, wie in der US-Patentschrift 3 120 526 erwähnt ist, auch in alkalischer Einstellung verwendbar; häufiger werden allerdings sauer reagierende Silikate der vorgenannten Art erwähnt.

Die Ausgangsverbindungen werden im allgemeinen im Dampfzustand bei Temperaturen zwischen 200 und 600°C über die Katalysatoren geleitet, wobei auch schon der Zusatz von indifferenten Gasen, wie Wasserstoff, Stickstoff, Ammoniak und Wasserdampf oder das Arbeiten unter verminderterem Druck als vorteilhaft angesehen werden ist.

Merkwürdigerweise wird ein an sich bekannter Dehydratisierungs- und Kondensationskatalysator, nämlich Aluminiumoxid selbst, als Katalysator für die Synthese von Triäthylendiamin nirgends empfohlen. Ishiguro et al., J. Pharm. Soc. of Japan 75, 1955, 1370, bedienen sich zur Herstellung von Triäthylendiamin eines Siliciumoxid/Aluminiumoxid-Kopräzipitats.

In der US-Patentschrift 3 157 657 ist nun ein Verfahren zur kata-

lytischen Herstellung von C-substituierten Triäthylendiaminen mit Hilfe von reinem Aluminiumoxid als Katalysator beschrieben. Dabei wird jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, und auch anhand eines Beispiels (2) gezeigt, daß Aluminiumoxid für die Herstellung von unsubstituiertem Triäthylendiamin aus N-Aminoäthylpiperazin oder N-Hydroxyäthylpiperazin ungeeignet ist und daher dieser Katalysator nur zur Herstellung der C-substituierten Triäthylendiamine aus den entsprechenden Monohydroxyäthyl- oder Aminoäthylpiperazinen mit Erfolg verwendet werden kann. Tatsächlich erhält man, wie eine experimentelle Nachprüfung der vorstehenden Angaben zeigt, bei der Umsetzung von N-Amino- oder N-Hydroxyäthylpiperazin an Aluminiumoxid nur eine sehr geringe Ausbeute an Triäthylendiamin. Es werden große Mengen an Piperazin gebildet, das bekanntlich die Isolierung von schmelzpunkt-reinem Triäthylendiamin sehr erschwert.

Es wurde nun gefunden, daß man Triäthylendiamin durch Abspaltung von Glykol aus N,N'-Dihydroxyäthylpiperazin unter Ringschluß in der Gasphase in sehr hoher, bisher kaum erreichter Ausbeute erhält, wenn man als Katalysator Al_2O_3 verwendet.

Mit diesem Verfahren ist ein praktisch vollständiger Umsatz der- gestalt möglich, daß das Reaktionsprodukt frei ist von Di- und Monohydroxyäthylpiperazin sowie Piperazin selbst. Besonders die Abwesenheit von Piperazin erleichtert die Aufarbeitung außer- ordentlich. Die Aufarbeitung kann z. B. in einer fraktionierten Destillation des Reaktionsproduktes, wobei die zwischen 150 und 200°C übergehende Fraktion gesammelt und anschließend um- kristallisiert wird, bestehen. Nach dem Nachwaschen und Trocknen werden schmelzpunktreine, weiße Kristalle erhalten.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen also nicht nur im vollständigen Umsatz und in besonders hoher Ausbeute an Triäthylendiamin, sondern auch in der stark vereinfachten Auf- arbeitung. Diese Vorteile werden erreicht durch das besondere Zusammenwirken eines bestimmten Ausgangsstoffes (des N,N'-Di- hydroxyäthylpiperazins) mit dem dazu passenden Katalysator (Al_2O_3). Von den besonderen Schwierigkeiten, welche die voll-

ständige Abtrennung des Piperazins vom Triäthylendiamin macht, legen zahlreiche Arbeiten und Erfindungen, die nur die Aufarbeitung betreffen und zum Teil aufwendige Trennoperationen vorschlagen, Zeugnis ab. Es wird hierbei auf die US-Patentschriften 2 979 506, 2 950 282, 3 120 525 und 3 045 018 sowie die deutsche Patentschrift 1 219 491 und die britische Patentschrift 902 073 verwiesen.

Als Katalysator für das erfundungsgemäße Verfahren dient - im allgemeinen kieselsäurefreies - Aluminiumoxid in einer seiner Modifikationen, das gegebenenfalls mit geeigneten Metalloxiden modifiziert sein kann. Als besonders wirksam erwies sich synthetisches γ -Aluminiumoxid in handelsüblicher Formulierung. Auch α -, β - oder ϵ -Aluminiumoxid sind geeignet; die Wirkung bleibt erhalten, wenn man mit geeigneten Zusätzen in untergeordneten Mengen (z. B. 5 bis 10 %), wie Thoriumoxid, Chromoxid, Vanadiumoxid oder ähnlichem, versehene Aluminiumoxide wählt.

Die Umsetzung wird in der Gasphase bei normalem, verminderterem oder leicht erhöhtem Druck durchgeführt. Besonders vorteilhaft ist die Einstellung eines Druckes von etwas unter Atmosphärendruck, weil dadurch die Verdampfung des Piperazinderivates erleichtert wird. Der Katalysator soll nicht mit flüssigem Dihydroxyäthylpiperazin in Berührung kommen, um das Ansetzen von Rückständen zu vermeiden. Dihydroxyäthylpiperazin verdampft z. B. je nach den Druckbedingungen zwischen 250 und 450°C, was z. B. in einer der Katalysatorfüllung vorgeschalteten Zone im Reaktionsbereich geschehen kann. Der Katalysator kann dabei fest angeordnet sein oder ein Wirbelbett bilden.

Die Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen 200 bis 550°C, bevorzugt sind 300 bis 450°C; der Zulauf von Dihydroxyäthylpiperazin wird zweckmäßig so gewählt, daß die Katalysatorbelastung einen Wert von etwa 0,2 bis 5 (g Ausgangsmaterial pro g Katalysator und Stunde) annimmt. Der Katalysator kann längere Zeit benutzt werden und wird gelegentlich im Heißluftstrom wieder regeneriert.

Beispiel 1

Zur Demonstration der Erfindung im Labormaßstab kann die in der Abbildung schematisch dargestellte Apparatur verwendet werden: Der Reaktor (1) ist ein elektrisch beheizbares Quarzrohr von 80 cm Länge und 40 mm Innendurchmesser, dessen obere Hälfte (Verdampferteil) mit 10 mm-Keramikringen und dessen untere Hälfte (Reaktionsteil) mit Kontakt gefüllt ist. Die Temperatur in der Kolonne kann mittels eines in deren Längsachse verschiebbaren Thermoelements (2) gemessen werden. Der Kopf der Kolonne trägt einen ebenfalls beheizbaren Tropftrichter (3) für das Dihydroxyäthylpiperazin. Zur Kondensation des austretenden heißen Gasgemisches ist das untere Ende des Ofens mit einem gekühlten Kolben (4) verbunden, dem ein Rückflußkühler (5) aufgesetzt ist. Um leicht flüchtige Anteile aus dem Gasstrom abzuscheiden, schließen sich noch zwei mit Trockeneis-Aceton gekühlte Kühlfallen an.

Als Kontakt für den folgenden Versuch wird γ -Aluminiumoxid in Form von 4 mm-Strängen verwendet. Es werden im Verlauf von zwei Stunden bei einer Innentemperatur von 350°C und einem Druck von 400 mbar 696 g Dihydroxyäthylpiperazin umgesetzt. Nach Beendigung des Zulaufs wird mit 50 ml destilliertem Wasser nachgespült. Im Auffangkolben befinden sich 675 g Kondensat, bestehend aus einer gefärbten, wässrigen Phase und einem festen Bodenkörper. Die Kühlfallen enthalten weitere 41 g Kondensat. Die gaschromatographische Analyse der vereinigten Kondensate ergibt einen Triäthylendiamin-Gehalt von 35 Gewichtsprozent, entsprechend einer Ausbeute von 56,1 %. Gaschromatographisch werden Mono- und Dihydroxyäthylpiperazin sowie Piperazin selbst im Reaktionsaustrag nicht gefunden, d. h. der Umsatz ist demnach vollständig.

Man unterwirft das Rohprodukt einer fraktionierten Destillation, fängt die bei 150 bis 200°C übergehende Fraktion auf und kristallisiert aus einem mit Triäthylendiamin gesättigten Aceton um. Man erhält 238 g Produkt, entsprechend 53,1 % der Theorie, mit einem Schmelzpunkt von 157°C.

Beispiel 2

Es wird die in Beispiel 1 beschriebene Apparatur benutzt. Die zur Hälfte mit 4 mm-Strängen von α -Aluminiumoxid gefüllte Kolonne wird im Verlauf von zwei Stunden bei einer Innen-temperatur von 400°C und gewöhnlichem Druck mit 348 g Dihydroxyäthylpiperazin beschickt. Nach Beendigung des Zulaufs wird mit 50 ml destilliertem Wasser nachgespült. Man erhält 367 g Kondensat, die Kühlfallen enthalten weitere 10 g. Die gaschromatographische Analyse der vereinigten Kondensate ergibt einen Anteil von 30,2 Gewichtsprozent Triäthylendiamin im Rohprodukt, entsprechend einer Ausbeute von 50,9 % der Theorie. Verbindungen mit Piperazinstruktur sind nach der gaschromatographischen Analyse im Reaktionsprodukt nicht enthalten.

Beispiel 3

Die im Beispiel 1 beschriebene Apparatur wird zur Hälfte mit 4 mm-Strängen eines Kontakts gefüllt, der aus α -Aluminiumoxid besteht und mit 10 % Thoriumdioxid modifiziert ist. Im Verlauf von zwei Stunden werden bei einer Innentemperatur von 400°C und einem Druck von 400 mbar 348 g Dihydroxyäthylpiperazin umgesetzt. Nach Beendigung des Zulaufs wird mit 50 ml destilliertem Wasser nachgespült. Man erhält 390 g Kondensat, die Kühlfallen enthalten weitere 5 g. Nach gaschromatographischer Analyse der vereinigten Kondensate beträgt die Rohausbeute 46 % der Theorie. Es sind keine Verbindungen mit Piperazinstruktur mehr nachzuweisen (vollständiger Umsatz). Das Rohprodukt wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, gereinigt. Die Ausbeute an Reinprodukt beträgt 90 g (40,2 % der Theorie). Die erhaltenen weißen Kristalle haben einen Schmelzpunkt von 158°C.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Triäthylendiamin durch Abspaltung von Glykol aus N,N'-Dihydroxyäthylpiperazin unter Ringschluß in der Gasphase an einem festen Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Al_2O_3 verwendet.

BASF Aktiengesellschaft

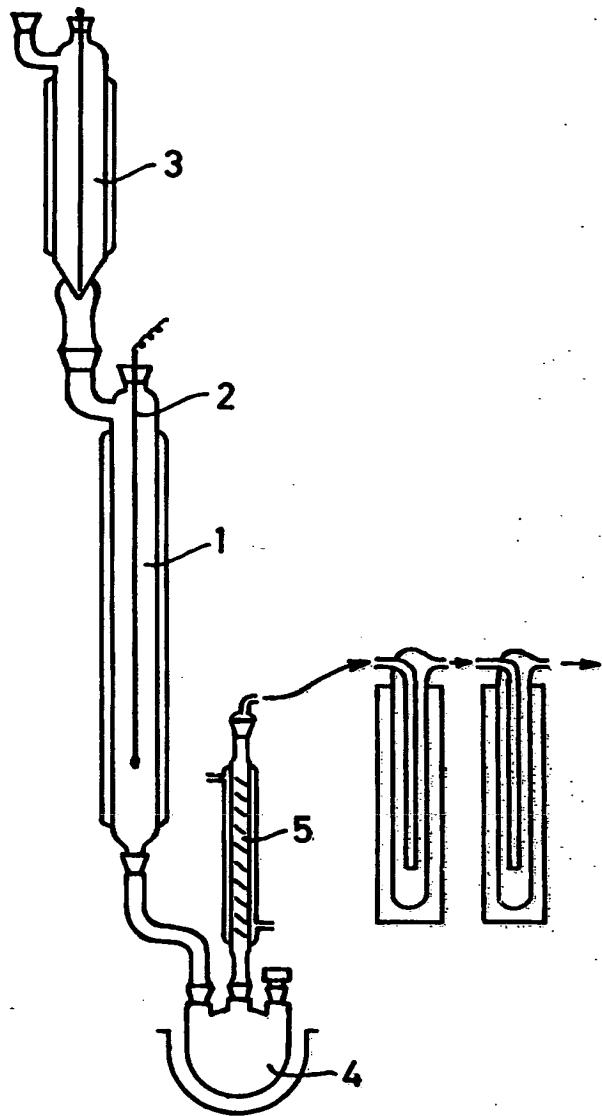
Zeichn.

609812/0947

8
Leerseite

2442929

-9-



C07D 487-08 AT:07.09.1974 OT:18.03.1976 ht

609812/0947

721/73